Lane Medical Library

Untersuchungen

über die

quantitative Abscheidung & Bestimmung von Metallgiften aus Leichenteilen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen medicinischen Facultät der Universität Bern

vorgelegt von

Fritz Custer,
Arzt in Rheineck.

Auf Antrag des Herrn Prof. Tschirch von der medicinischen Fakultät zum Druck genehmigt.

Rheineck
Indermaur'sche Buchdruckerei
1894.

Untersuchungen

über die

quantitative Abscheidung & Bestimmung von Metallgiften aus Leichenteilen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen medicinischen Facultät der Universität Bern

vorgelegt von

Fritz Custer,
Arzt in Rheineck.

Auf Antrag des Herrn Prof. Tschirch von der medicinischen Fakultät zum Druck genehmigt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153505_0037

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Hofrat Dr. Ernst Ludwig

k. k. o. ö. Professor der angew. medic. Chemie

an der Wiener Universität,

Mitglied des österr. Herrenhauses

in Dankbarkeit gewidmet.

Untersuchungen

über die

quantitative Abscheidung und Bestimmung von Metallgiften aus Leichenteilen.

Wenn es sich bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen um den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Metallgiften handelt und Untersuchungsobjecte vorliegen, welche grosse Mengen von organischen Substanzen enthalten, wie das bei Leichenteilen, Erbrochenem, Darmentleerungen, Speiseresten u. dgl. mehr der Fall ist, so muss vor allem darauf Bedacht genommen werden, das Untersuchungsobject in eine Form zu bringen, welche die Reactionen zum qualitativen Nachweis eventuell die quantitative Abscheidung des vorhandenen Metallgiftes ohne Beeinträchtigung zulässt.

Es ist klar, dass man z. B. an Leichenteilen, die Metallgifte enthalten, nicht direct die geeigneten Reactionen vornehmen kann, dass es vielmehr notwendig ist, die giftige Substanz entweder fest oder gelöst abzuscheiden und soweit als möglich von jenen organischen Substanzen zu trennen, welche die qualitativen Reactionen und die quantitative Abscheidung des gesuchten Körpers verhindern, oder doch wenigstens stören. Dort wo es sich um Metallgifte handelt, die bei mässiger Glühhitze nicht flüchtig sind, wie z. B. Kupfer-, Blei-, Chrom-, Baryum-Verbindungen, ist so zu sagen ein einfacher Weg vorgezeichnet.

Man schafft die organische Substanz durch Verbrennung fort und hat dann in der Asche das giftige Metall als solches

oder als Oxyd, Carbonat, Sulfat u. s. w. gemengt mit andern Aschebestandteilen, welche eben in dem Untersuchungsobjecte enthalten waren. In dieser nach dem Verbrennen hinterbliebenen Asche hat man dann ein Object, welches ohne weiteres nach den Regeln der analytischen Chemie für unorganische Körper behandelt werden kann. —

In jenen Fällen, in denen es sich um den Nachweis eines Metallgiftes handelt, das sich beim Erhitzen verflüchtigt, wie z. B. Arsen, Quecksilber, Zink, kann selbstverständlich das vorbereitende Verfahren der Einäscherung nicht zur Anwendung kommen, weil ja durch dasselbe ein teilweiser oder selbst vollständiger Verlust der Metallgifte herbeigeführt würde.

In der Praxis kommt das Einäscherungsverfahren nur sehr selten zur Verwendung und zwar desshalb, weil in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die Frage an den Sachverständigen nicht so gestellt wird, dass es sich um den Nachweis eines bestimmten Metalls handelt, sondern die Untersuchung auf Metallgifte überhaupt, also auch auf die flüchtigen vorgenommen werden muss und da muss natürlich ein Verfahren angewendet werden, welches jeden Verlust eines flüchtigen Metallgiftes so weit als möglich ausschliesst, weil man dann ja immer daran denken muss, dass gerade ein flüchtiges Metallgift in dem Untersuchungsobjecte vorhanden sein kann. —

Für diese Fälle wurde verhältnissmässig frühzeitig daran gedacht, die Metallgifte durch geeignete Lösungsmittel in Lösung zu bringen und es wäre natürlich sehr einfach, die Objecte für die weitere Untersuchung vorzubereiten, wenn Lösungsmittel existiren würden, welche nur das Metallgift lösten und den grossen störenden Ballast, d. i. die organischen Substanzen, ungelöst liessen.

Leider existirt dergleichen nicht; die für die Metallgifte geeigneten Lösungsmittel lösen auch die tierischen und pflanzlichen Bestandteile der Untersuchungsobjecte auf und es handelt sich daher darum, da viele dieser Bestandteile, wie schon oben erwähnt, die Reactionen auf die Metalle beeinträchtigen oder

wohl gar ganz verhindern, diese Substanzen zu zerstören, resp. so zu zersetzen, dass die Zersetzungsproducte nicht weiter hindern.

Für diesen Zweck sind im Laufe der Zeit verschiedene Methoden empfohlen worden.[1]) Von Schrader, Pfaff und Buchner wurde die Behandlung der organischen Untersuchungsobjecte mit verdünnter Salpetersäure in der Kochhitze empfohlen; dadurch werden die Eiweisskörper allmälig in einfachere Verbindungen gespalten, aus aromatischen Spaltungsproducten Nitroverbindungen erzeugt, eventuell manche Spaltungsproducte bis zu den einfachsten Verbindungen oxydirt. Was von den Metallgiften mit Salpetersäure lösliche Verbindungen bildet, geht selbstverständlich in Lösung.

Berzelius, Liebig und Pfaff schlugen vor, die Untersuchungsobjecte mit Kalilauge zu kochen und mit Salzsäure zu übersättigen. Durch die Behandlung mit Aetzkali in der Kochhitze werden die Eiweisskörper zunächst gelöst und bei fortdauernder Einwirkung ähnlich wie bei der Behandlung mit kochenden Säuren in einfache Verbindungen gespalten. Wenn also lange genug mit Kalilauge gekocht ist und dann eine genügende Menge von Salzsäure zugesetzt wird, so werden die Spaltungsproducte der Eiweisskörper zumeist als salzsaure Verbindungen in Lösung gehen und jene Metallgifte, welche durch Salzsäure gelöst werden, sich gleichfalls auflösen. Das vorhandene Fett kann durch das andauernde Kochen mit Kalilauge vollständig verseift werden, aus den entstandenen Seifen werden sich dann beim Ansäuern mit Salzsäure die freien Fettsäuren abscheiden. Otto empfahl das Kochen der Untersuchungsobjecte mit Salzsäure in einer Porzellanschale; Duflos und Hirsch, Drunty und Brandes kochten die Untersuchungsobjecte mit Salzsäure in einer Retorte bis zur dicklichen Consistenz und zogen dann mit Weingeist aus. Durch das Kochen mit Salzsäure werden die Eiweisskörper zunächst in Acidalbumin umgewandelt und durch fortgesetztes Kochen wie schon bei

[1]) Vergl. Fresenius und v. Babo: Liebigs Annalen B. 49, pag. 287.

der Behandlung mit Salpetersäure und Kalilauge erwähnt wurde, in einfachere Verbindungen verwandelt,[1]) welche in der Salzsäure sich lösen; desgleichen gehen die in Salzsäure löslichen Metallgifte in die Flüssigkeit über.

Christison kochte die Untersuchungsobjecte unter Ansäuern mit Essigsäure aus; bei diesem Vorgehen bleiben allerdings die Eiweisskörper der Untersuchungsobjecte fast vollständig ungelöst, in der Mehrzahl der Fälle wird aber nur eine sehr unvollständige Auflösung der vorhandenen Metallgifte erfolgen, man wird daher, wenn nur die entstandene Lösung verwendet wird, bei quantitativen Bestimmungen ein zu kleines Resultat erhalten.

Wackenroder, L. Gmelin, Orfila und Liebig zerstören die organischen Substanzen, indem sie die Untersuchungsobjecte mit Salzsäure kochen und durch die Flüssigkeit Chlorgas durchleiten; bei diesem Verfahren wird die eiweissspaltende Wirkung der Salzsäure und die oxydirende Wirkung des Chlors gleichzeitig ausgenützt. Den gleichen Zweck verfolgt Wackenroder, indem er die Untersuchungsobjecte mit Salzsäure und Chlorkalk erwärmt.

Wöhler kocht die organische Substanz mit Kalilauge, übersättigt die entstandene homogene Flüssigkeit mit Salzsäure und leitet hierauf Chlorgas ein.

Duflos hat schon 1838 in seinem Handbuch der pharmaceutisch-chemischen Praxis empfohlen, die organische Substanz der Untersuchungsobjecte durch Kochen mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kalium zu zerstören, ein Verfahren,

[1]) Durch die Untersuchungen von Hlasiwetz und Habermann (Ueber die Proteinstoffe. Anzeiger d. Wiener Academie 1872 pag. 114, 1873 Nr. 15) von Horbaczewsky (Einwirkung von Salzsäure auf Albuminoide. Sitzungsbericht der kaiserl. Academie d. Wissenschaften 80, 2. Abthl. Juniheft, Monatshefte für Chemie 6, 639) und von Drechsel (Beiträge zur Anatomie und Physiologie als Festgabe Carl Ludwig zum 15. Oktober 1874 gewidmet, pag. 83—93, Journal für pract. Chemie N. F. **39** pag. 425, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 23 pag. 3096) wissen wir, dass die Eiweisskörper und eiweissähnlichen Substanzen beim andauernden Kochen mit Salzsäure in verschiedene Amidosäuren, Basen, Ammoniak und Schwefelwasserstoff gespalten werden.

welches Fresenius und v. Babo später aufgenommen haben und welches bis auf den heutigen Tag noch sehr vielfach in Anwendung steht.

Schneider benützt an Stelle der von Duflos angewandten Salzsäure die Salpetersäure, welcher auch er chlorsaures Kalium zusetzt.

Danger und Flandin, sowie auch Bunsen haben die Untersuchungsobjecte eingetrocknet und sodann mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei Verkohlung eintritt und die meisten Metallgifte bis auf wenige Ausnahmen in lösliche Verbindungen übergeführt werden.

Wöhler und von Siebold zerstören die organische Substanz mit reiner Salpetersäure, erhitzen die Masse bis sie gleichförmig breiartig geworden, sättigen sie mit einer concentrirten Aetzkalilösung oder mit kohlensaurem Kalium und mischen ebenso viel zerriebenen reinen Salpeter bei, als das Gewicht der ganzen Masse beträgt. — Nachdem zur Trockne eingedampft, wird der Rückstand in einem hessischen Tiegel zu schwachem Glühen erhitzt. Auf die Weise wird z. B. das Arsen in arsensaures Kalium verwandelt.

Die restirende Masse wird mit einer möglichst geringen Menge siedenden Wassers behandelt, und in einer Porcellanschale mit conc. reiner Schwefelsäure erhitzt, um dadurch alle salpetrige Säure auszutreiben.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit kaltem Wasser angerührt, die Flüssigkeit abfiltrirt. Das Filtrat, das nun von organischen Stoffen frei ist, wird weiter verarbeitet.

Graham löst die organische Substanz mittelst Salpetersäure und fällt sie mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das Verfahren von Schneider und Tyfe bezieht sich hauptsächlich auf den Nachweis von Arsen und besteht darin, dass die zu untersuchende Substanz mit Kochsalz unter Zusatz von Schwefelsäure destillirt wird.

Liebig und Ludwig destilliren mit conc. Salzsäure.

Sonnenschein leitet die Salzsäure als Gas ein und fängt das gebildete Chlorarsen in einer kalten Vorlage auf.

Verryken führt die Verbrennung mit entwässertem Sauerstoff aus in einer Verbrennungsröhre und wäscht die Verbrennungsröhre und die zuleitenden Röhren mit concentrirter heisser Salpetersäure und siedend heissem Wasser aus. Die Lösung wird nun weiter verarbeitet.

Mit dieser Aufzählung sind keineswegs die für die Zerstörung der organischen Substanz bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gemachten Vorschläge erschöpft. Es sind in derselben vielmehr nur die wesentlichsten und bemerkenswertesten enthalten und selbst über die meisten von diesen, die grösstenteils speziell für den Nachweis des Arsens ausgearbeitet wurden, ist die Praxis im Laufe der Zeit zur Tagesordnung übergegangen.

Wie schon erwähnt, hat sich die von Duflos empfohlene und von Fresenius und v. Babo neuerdings aufgenommene Methode der Zerstörung organischer Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bis auf den heutigen Tag erhalten und wird bei gerichtlichen Untersuchungen ganz allgemein verwendet. Sie bietet den Vorteil, dass die Zerstörung der meisten tierischen und pflanzlichen Substanzen, wie sie in den Untersuchungsobjekten vorkommen, in kurzer Zeit und weitgehend erfolgt und dass die meisten Metallgifte bei der Einwirkung des Chlors lösliche Verbindungen liefern.

Leider bilden sich zumal aus manchen tierischen Organen bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium beträchtliche Mengen eigentümlicher Substanzen von krümmliger Beschaffenheit, aus denen die Metallverbindungen nur schwer und nur unter Anwendung sehr grosser Mengen von Waschwasser zu entfernen sind. Dieser Uebelstand musste dazu anregen, die Zerstörung der organischen Substanzen in einer Weise vorzunehmen, welche eine möglichst vollständige Umwandlung der organischen Substanzen, welche hier in Betracht kommen, in einfachere, in Wasser lösliche Verbindungen bewirkt und die Bildung der erwähnten krümmligen Substanzen ausschliesst.

Durch die Untersuchungen von E. Ludwig und E. Zillner „Ueber die Localisation des Quecksilbers im tierischen Organismus nach Vergiftungen mit Aetzsublimat“*) ist eine einfache Methode bekannt geworden, welche gestattet, tierische Organe, in denen das darin vorhandene Quecksilber quantitativ bestimmt werden soll, so vorzubereiten, dass ausser dem Fett dieser Organe nur sehr wenig in Wasser unlösliche Substanzen bleiben, so dass, wie die Erfahrung gelehrt hat, die Trennung der wäss'rigen Flüssigkeit von dem Ungelösten und das Auswaschen des Letzteren leicht und vollständig gelingt und dass man ein Zurückbleiben von Quecksilber in dem Ungelösten nicht zu befürchten hat.

Nach den günstigen Resultaten, welche sich bei der Untersuchung auf Quecksilber ergeben hatten, lag es nahe, das von den genannten Autoren angegebene, vorbereitende Verfahren auch für die Untersuchung von Leichenteilen und dergleichen auf andere Metallgifte zu verwenden. Ich habe desshalb Versuche darüber angestellt, wie sich dieses Verfahren zum Nachweise und zur quantitativen Bestimmung von Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Zink und Chrom in Leichenteilen eignet. Ich wollte durch meine Untersuchungen auch noch eine andere Lücke ausfüllen, nämlich ich wollte prüfen, welchen Grad von Genauigkeit die quantitativen Bestimmungen der genannten Metalle zulassen, wenn es sich um die Abscheidung kleiner Quantitäten derselben aus unverhältnissmässig grossen Mengen organischer Substanzen wie Leichenteilen und dergleichen handelt, denn meines Wissens sind darauf bezügliche Untersuchungen nicht bekannt und man kann doch von vorneherein mit der gewünschten Sicherheit ein Urteil darüber nicht erlangen, wie viel etwa von den genannten giftigen Metallverbindungen bei der Verarbeitung grosser Mengen und bei den zahlreichen mannigfaltigen analytischen Operationen sich der quantitativen Bestimmung entzieht; dass aber die Kenntniss

*) Wiener klinische Wochenschrift, Jahrgang 1889 Nr. 45, Jahrgang 1890 Nr. 28 bis 32.

dieser Verhältnisse für die gerichtliche Chemie von Wichtigkeit ist, bedarf wohl keiner weitern Auseinandersetzung.

Das Verfahren von E. Ludwig und E. Zillner, die organischen Substanzen der Untersuchungsobjekte zu zerstören, beruht auf der länger dauernden Einwirkung von kochender Salzsäure, wobei die Eiweisskörper und ähnliche complicirte Verbindungen, wie bereits erwähnt, in einfache, meist leicht lösliche Verbindungen gespalten werden und die meisten der giftigen Metalle in lösliche Verbindungen übergehen.

Im Détail habe ich meine Untersuchungen wie folgt vorgenommen:

Etwa 200 gr. von einem Leichenteile (Leber, Niere, Muskel und Gehirn) wurden mit einer genau abgewogenen Menge der giftigen Metallverbindung (Arsentrioxyd, Auripigment, Brechweinstein, Bleichlorid, Kupfervitriol, Zinkoxyd und Kaliumbichromat) und 400 cm^3 zwanzigprocentiger Salzsäure in einer gläsernen Kochflasche bis zum gelinden Sieden erwärmt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis mit Ausnahme der obenauf schwimmenden Fettschichte nichts nennenswertes Ungelöstes mehr zu sehen war. Für das Gelingen der Operation ist vor allem erforderlich, dass die Leichenteile sehr gut zerkleinert werden, was man mit Hilfe eines Wiegemessers oder einer sogenannten Fleischschneidemaschine (auch Wurstmaschine genannt) besorgt. Um bei den Untersuchungen auf Arsen einen Verlust durch Verdampfen von Chlorarsen zu vermeiden, ist es nötig, die Kochflasche mit einem durchbohrten Kork zu verschliessen, in dessen Bohrung sich eine ziemlich weite Kühlröhre von etwa 2 Meter Länge befindet. Sobald die Flüssigkeit zu kochen begonnen hat, muss die Flamme so regulirt werden, dass die Flüssigkeit ja nicht stürmisch, sondern nur ganz schwach siedet, weil sonst leicht durch plötzliches, stossweises, heftiges Kochen Flüssigkeit aus dem Kochgefäss herausgeschleudert wird. Ueberhaupt erfordert die Operation, sobald die Flüssigkeit zu kochen begonnen hat, unausgesetzte Aufsicht.

In der Regel genügt ein zweistündiges Behandeln der

Leichenteile mit kochender Salzsäure, um die gewünschte Zerstörung herbeizuführen. Da bei der Spaltung der Eiweisskörper durch kochende Säuren Schwefelwasserstoff gebildet wird und dieser bei der Einwirkung auf Metalle der Blei und Arsengruppe die unlöslichen Sulfide dieser Metalle erzeugt, so ist es notwendig, um diese Sulfide in lösliche Verbindungen umzuwandeln, ein geeignetes Reagens anzuwenden; dieses ist in unserm Falle das Chlor, und dasselbe wird am einfachsten in der Flüssigkeit selbst durch Zusatz von chlorsaurem Kalium erzeugt. Wenn die Zerstörung der organischen Substanz durch die kochende Salzsäure beendet ist, lässt man die Flüssigkeit auf 60—70° C. erkalten und gibt dann zu derselben für die oben angeführte Quantität 5—10 gr. chlorsaures Kalium nach und nach in kleinen Anteilen zu. Die Chlorentwicklung tritt sofort ein und die zumeist braunschwarze Flüssigkeit entfärbt sich bald. Nach dem vollständigen Erkalten wird dieselbe auf ein Filter gebracht, das Ungelöste (zumeist Fett) mit Wasser erschöpfend gewaschen und sodann mit dem Filtrate eventuell auch mit dem Ungelösten die Untersuchung weiter durchgeführt.

I. Versuche mit Arseniger Säure.

(As_2O_3)

und Auripigment.

Die für die nachfolgenden Versuche verwendete arsenige Säure wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Präparates aus verdünnter Salzsäure dargestellt; die so gewonnenen Kryställchen wurden in einer Achatschale fein zerrieben und das erhaltene feine Pulver bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Das so erhaltene Präparat erwies sich vollkommen frei von Salzsäure.

Nach der bereits beschriebenen Behandlung der Leichenteile mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, wurde die erkaltete Flüssigkeit filtrirt und das Filter sorgfältig mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde hierauf in einem Erlenmeyer-Kolben mit Schwefelwasserstoff behandelt und zwar in der

Weise, dass man zunächst einen ziemlich kräftigen Strom des Gases durch die Flüssigkeit treten liess, dann aber das kurze Rohr des Kolbens mit einem Kautschukschlauch und Glasklötzchen verschloss, so dass nur so viel Gas in die Flüssigkeit eintrat, als durch Absorbtion und Bildung von Schwefelverbindungen verbraucht wurde. Nach mehrstündiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff erwärmte man eine Stunde auf dem Wasserbade, liess erkalten und behandelte noch eine Stunde lang mit Schwefelwasserstoff. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Hahntrichter filtrirt und sorgfältig mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde noch einmal in der beschriebenen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt und der entstandene, stets nur sehr spärliche Niederschlag mit dem zuerst entstandenen vereinigt. Der gewaschene Niederschlag wurde hierauf bei geschlossenem Hahne mit verdünntem Ammoniak übergossen und mehrere Stunden der Einwirkung desselben ausgesetzt. Dann wurde durch Oeffnen des Hahn's die ammoniakalische Lösung abgelassen, mit Wasser nachgewaschen und in einer Porcellanschale am Wasserbade zur Trockene eingedampft.

Der Rückstand wird durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure oxydirt, wobei man zur Vermeidung von Verlusten die Schale mit einem Uhrglase bedecken muss; der Ueberschuss der zugesetzten Salpetersäure wird auf dem Wasserbade verdampft, dann wird mit Wasser verdünnt, durch Zusatz von festem kohlensaurem Natron neutralisirt, dann ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron zugesetzt und am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der trockene Rückstand wird in der Schale fein zerrieben und in kleinen Anteilen in geschmolzenen Natronsalpeter eingetragen, welcher in einem Porzellantiegel erhitzt wird. Die letzten an der Schale festhaftenden Reste der Substanz kann man durch wiederholtes Verreiben mit kohlensaurem Natron und Natronsalpeter von der Schalenwand abreiben und dann in den Tiegel eintragen. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser, filtrirt von dem Unge-

lösten ab und übersättigt die klare Flüssigkeit mit Salzsäure. Man erwärmt sodann, um die Kohlensäure und salpetrige Säure zu vertreiben, lässt erkalten, macht die Flüssigkeit ammoniakalisch und fällt die Arsensäure mit frisch bereiteter Magnesiamixtur aus. Nach zwölfstündigem Stehen wird die abgeschiedene arsensaure Ammoniak-Magnesia auf einem gewogenen Glaswollfilter gesammelt, mit einer Mischung von 3 Teilen Wasser und 1 Teil wässrigem Ammoniak gewaschen und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Je 181 Teile derselben entsprechen 99 Teilen Arsentrioxyd (As_2O_3) oder 75 Teilen Arsen.

Versuche.

I. Verwendet:
200 gr. Leber
400 cc. 20 % Salzsäure
0,2040 Arsentrioxyd.
Erhalten:
0,3714 Arsensaures Ammon.-Magnesium
entsprechend 0,20313 Arsentrioxyd
d. i. 99,55 % der angewandten Menge.

II. Verwendet:
200 gr. Niere
400 cc. 20 % Salzsäure
0,2434 Arsentrioxyd.
Erhalten:
0,4438 Arsensaures Ammon.-Magnesium
entsprechend 0,2427 Arsentrioxyd
d. i. 99,71 % der angewandten Menge.

III. Verwendet:
200 gr. Leber
400 cc. 20 % Salzsäure
0,0989 Arsentrioxyd.
Erhalten:
0,1796 Arsensaures Ammon.-Magnesium
entsprechend 0,0982 Arsentrioxyd
d. i. 99,39 % der angewandten Menge.

IV. Verwendet:
200 gr. Gehirn
400 cc. 20 % Salzsäure
0,0665 Arsentrioxyd
Erhalten:
0,1196 Arsensaures Ammon.-Magnesium
entsprechend 0,0654 Arsentrioxyd
d. i. 98,34 % der angewandten Menge.

V. Verwendet:
200 gr. Niere
400 cc. 20 % Salzsäure
0,0565 Arsentrioxyd
Erhalten:
0,0948 Arsensaures Ammon.-Magnesium
entsprechend 0,0518 Arsentrioxyd
d. i. 91,68 % der angewandten Menge.

VI. Verwendet:
200 gr. Muskel
400 cc. 20 % Salzsäure
0,0308 Arsentrioxyd.
Erhalten:
0,053 Arsensaures Ammon.-Magnesium
entsprechend 0,0289 Arsentrioxyd
d. i. 93,83 % der angewandten Menge.

Die Ergebnisse der 6 Versuche sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Nr. des Versuches.	Menge des Arsentrioxyds.	Menge der Leichenteile.	Gefund. Arsensaure, Ammon.-Magnesia.	Entsprechend Arsentrioxyd.	In % der angewandten Menge.
I	0,204 gr.	200 gr. Leber	0,3714 gr.	0,2031 gr.	99,55 %
II	0,2434 gr.	200 gr. Niere	0,4438 gr.	0,2427 gr.	99,71 %
III	0,0989 gr.	200 gr. Leber	0,1796 gr.	0,0982 gr.	99,39 %
IV	0,0665 gr.	200 gr. Gehirn	0,1196 gr.	0,0654 gr.	98,34 %
V	0,0565 gr.	200 gr. Niere	0,0948 gr.	0,0518 gr.	91,68 %
VI	0,0308 gr.	200 gr. Muskel	0,053 gr.	0,0289 gr.	93,83 %

Da erfahrungsgemäss bei Vergiftungen nicht immer Arsentrioxyd oder eine andere in Wasser oder Salzsäure lösliche Arsenverbindung, sondern bisweilen auch Schwefelarsen in der Form von Realgar oder häufiger noch in der Form von Auripigment in Betracht kommt und demgemäss bei gerichtlichen Untersuchungen auch auf diese Schwefelverbindungen Rücksicht zu nehmen ist, so musste unser Verfahren auch für den Fall geprüft werden, wenn es sich um die Gegenwart einer Schwefelverbindung des Arsens handelt. Zu diesem Behufe wurde ein Versuch angestellt, bei welchem den zerkleinerten Leichenteilen eine genau gewogene Menge von trockenem käuflichem Auripigment zugesetzt wurde. Da nun, wie bekannt, das käufliche Auripigment in der Regel nicht reines Schwefelarsen ist, sondern nicht selten beträchtliche Mengen von Arsentrioxyd beigemengt enthält, so musste notwendiger Weise der Arsengehalt des verwendeten Präparates zunächst quantitativ bestimmt werden. Es wurden also parallel 2 Bestimmungen vorgenommen: einerseits wurde in einer abgewogenen Menge des Auripigmentes nach dessen Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium das Arsen als arsensaures Ammon.-Magnesium gefällt und der auf dem Glaswoll Filter bei 110° getrocknete Niederschlag gewogen, anderseits wurden die zerkleinerten Leichenteile nach Zusatz der gewogenen Auripigmentmenge mit Salzsäure gekocht, dann mit chlorsaurem Kalium versetzt und weiter in der bei den Versuchen mit Arsentrioxyd beschriebenen Weise behandelt.

I. Verwendet:

0,1322 gr. Auripigment

Erhalten: 0,1945 arsensaures Ammon.-Magnesium entsprechend: 0,0805 Arsen.

d. i. 60,89 % der angewandten Menge.

II. Verwendet:

200 gr. Leber

400 cc. 20 % Salzsäure

0,1514 gr. Auripigment,

Erhalten:
0,2206 arsensaures Ammon.-Magnesium
entsprechend: 0,0914 Arsen
d. i. 60,36 % der angewandten Menge.

II. Versuch mit Antimon.

(Brechweinstein.)

Die Organe wurden mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt, die resultirende Masse auf ein Filter gebracht, das Filtrat mehrere Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt und der entstandene Niederschlag auf einem Hahntrichter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und bei geschlossenem Hahne mehrere Stunden lang mit Schwefelammonium behandelt. Die durch Oeffnen des Hahnes abgelassene Flüssigkeit, sowie das Waschwasser wurden am Wassserbade eingedampft und der Rückstand vorsichtig mit Salpetersäure oxydirt, die überschüssige Säure verdampft, dann wurde mit Wasser verdünnt, durch Zusatz von festem Natriumkarbonat übersättigt, am Wasserbade eingedampft und der Rückstand in der gleichen Weise wie es beim Arsen beschrieben wurde, mit Natronsalpeter geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser und etwas Alkohol behandelt, wobei das antimonsaure Natron ungelöst blieb; dasselbe wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Der entstandene Niederschlag von Schwefelantimon auf einem Filter gesammelt und im gewogenen Porzellantiegel durch vorsichtiges Glühen in antimonsaures Antimonoxyd umgewandelt, hierauf als solches gewogen.

Versuch.

Verwendet:
200 gr. Muskeln
400 cc. 20 % Salzsäure
0,4277 gr. Brechweinstein
Erhalten:
0,1940 gr. antimonsaures Antimonoxyd (Sb_2O_4)

entsprechend 0,4094 gr. Brechweinstein
d. i. 95,72 % der angewandten Menge.

III. Versuch mit Kupfervitriol.

Die nach Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium und Filtriren resultirende Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag filtrirt und mit einer Mischung von Wasser und Schwefelwasserstoffwasser gut gewaschen. Filter und Niederschlag wird hierauf in einem Bechergläschen mit Salzsäure übergossen und etwas chlorsaures Kalium hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehen erwärmt man am Wasserbade und filtrirt von den Filterresten ab. Die salzsaure Lösung fällt man mit Schwefelwasserstoff und wäscht den erhaltenen Niederschlag von Schwefelkupfer durch Decantation mit Schwefelwasserstoffwasser gut aus. Der so gewaschene Niederschlag wird mit Salpetersäure oxydirt: die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung wird in einem Schälchen eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung in der Siedehitze mit reiner Natronlauge gefällt und das entstandene Kupferoxyd nach wiederholtem Decantiren mit heissem Wasser gewogen:

Versuch:
Verwendet:
200 gr. Muskel
400 cc. 20 % Salzsäure
0,2465 gr. Kupfervitriol.
Erhalten:
0,0784 gr. Kupferoxyd
entsprechend:
0,2461 gr. Kupfervitriol
d. i. 99,83 % der angewandten Menge.

IV. Versuche mit Bleichlorid.

Bei dieser Untersuchung wurde nicht nur die durch Behandlung der Organe mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium

resultirende Flüssigkeit untersucht, sondern auch der bei der genannten Behandlung ungelöst bleibende Rückstand, welcher bekanntlich einen Theil des Bleis als schwefelsaures Salz enthalten kann, indem sich die durch Oxydation des Schwefels der Eiweisskörper entstehende Schwefelsäure mit dem Blei zu unlöslichem Bleisulfat vereinigt.

A. Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.

Das noch feuchte Filter sammt Rückstand wurde in einem geräumigen Porcellantiegel eingetrocknet und hierauf bei möglichst niederer Temperatur verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme extrahirt und das Unlösliche vorsichtig eingeäschert und die Asche gleichfalls mit verdünnter warmer Salpetersäure behandelt.

B. Untersuchung der salzsauren Lösung.

Da die Ausfällung geringer Mengen von Blei aus stark salzsäurehaltigen Flüssigkeiten sehr unvollständig stattfindet, wurde die Lösung am Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die stark verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Niederschlag und Filter werden in einem Tiegel vorsichtig verascht und die Asche mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme ausgezogen.

Die so gewonnenen salpetersauren Lösungen wurden am Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und das Bleisulfat gewogen.

I. Versuch:

Verwendet:
200 gr. Leber
400 cc. 20 % Salzsäure
0,4324 gr. Chlorblei
Erhalten:
0,3872 Bleisulfat

entsprechend:
0,3551 Chlorblei,
d. i. 82,12 % der angewandten Menge.

II. Versuch:
Verwendet:
200 gr. Leber
400 cc. 20 % Salzsäure
0,4578 gr. Chlorblei.
Erhalten:
0,4091 gr. Bleisulfat
entsprechend:
0,3753 gr. Chlorblei,
d. i. 81,97 % der angewandten Menge.

V. Versuch mit Zinkoxyd.

Die nach Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium und Filtriren vom Ungelösten erhaltene Lösung wurde durch Abdampfen am Wasserbade von der Hauptmenge der Salzsäure befreit, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, dann mit Schwefelammonium versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Nach 12-stündigem Stehen wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und in einem Porzellantiegel vorsichtig eingeäschert. Die Asche wurde hierauf im Tiegel mit Salzsäure behandelt vom Unlöslichen abfiltrirt und die salzsaure Lösung vorsichtig bis eben zum Beginne einer leichten Trübung mit Kalilauge neutralisirt, dann essigsaures Natron hinzugefügt und zum Kochen erhitzt. Die von dem entstandenen, das Eisen enthaltenden Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde siedend heiss mit kohlensaurem Natron gefällt, der rein weisse Niederschlag mit Wasser gut gewaschen und geglüht

Versuch:
Verwendet:
200 gr. Leber
400 cc. 20 % Salzsäure

0,2042 gr. Zinkoxyd.
Erhalten:
0,1926 Zinkoxyd,
d. i. 94,31 % der angewandten Menge.

VI. Versuch mit rotem chromsaurem Kalium.

Die nach Zerstörung der Organe erhaltene salzsaure Lösung wird am Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand in der Schale langsam verbrannt und die Asche durch Schmelzen mit Natronsalpeter und kohlensaurem Natron oxydirt. Die Schmelze wird hierauf mit Wasser behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von etwas Alcohol am Wasserbade erwärmt. Die erhaltene grüne Lösung von Chromchlorid wird mit Ammoniak unter Vermeidung eines grössern Ueberschusses desselben heiss gefällt, dann wird der geringe Ueberschuss des Ammoniaks durch Kochen vertrieben, der Niederschlag filtrirt, mit heissem Wasser gut gewaschen und geglüht.

Versuch:
Verwendet:
200 gr. Gehirn
400 gr. 20 % Salzsäure
0,2675 gr. rotes chromsaures Kalium.
Erhalten:
0,1428 Chromoxyd,
entsprechend:
0,278 gr. rotem chromsaurem Kalium,
d. i. 103,92 % der angewandten Menge.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass bei Anwendung der von E. Ludwig und E. Zillner für die quantitative Bestimmung des Quecksilbers in Leichenteilen angewendeten Methode zur Zerstörung der organischen Substanz auch dann im Allgemeinen befriedigende Resultate erhalten werden, wenn es sich um die Abscheidung anderer Metallgifte aus Leichenteilen handelt. Besonders gut gestalten sich die

Resultate für den Nachweis des Arsens, ob dasselbe nun als Sauerstoffverbindung oder als Schwefelverbindung vorhanden ist, für das Antimon, für das Kupfer, Zink und Chrom; weniger günstig für das Blei, bei dessen Abscheidung und Besstimmung immerhin merkliche, und wie es scheint, unvermeidliche Verluste eintreten. Die etwas zu grosse Zahl für Chrom erklärt sich wohl daraus, dass das Chromhydroxyd, wenn es aus salzreichen Lösungen gefällt wird, hartnäckig Salze zurückhält, die durch Waschen kaum vollständig zu entfernen sind.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt, an dieser Stelle den Herren Assistenten, Herrn Dr. Smita und Herrn Dr. von Zeynek für die Freundlichkeit, mit der sie mich bei meiner Arbeit unterstützten, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.